

PAT-NO: JP362184055A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62184055 A

TITLE: POLYAMIC ACID COMPOSITION

PUBN-DATE: August 12, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OBA, MASAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61023932

APPL-DATE: February 7, 1986

INT-CL (IPC): C08L079/08, C08K003/00 , C08K005/00 , H01B003/30

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a polyamic acid compsn. which readily gives a polyimide membrane having good adhesion to substrates, a light-screening membrane having a high light-screening property, etc., containing a polyamic acid and a light absorber.

CONSTITUTION: A polyamic acid of the formula (wherein R<SB>1</SB> is a bivalent org. group and R<SB>2</SB> is a tetravalent org. group) is blended with a light absorber to obtain the desired polyamic acid compsn. As the light absorber, a black dye (e.g., Direct Deep Black XA) and an infrared absorber [e.g., PA1006 (a product of Mitsui Toatsu Kasei Co., Ltd.)] are used.

1~200pts.wt. black dye and 0.1~50 pts.wt. infrared absorber are used per 100pts.wt. polyamic acid. The resulting polyamic acid compsn. is dissolved in an org. solvent (e.g., N,N'- dimethylformamide). The soln. is applied to a substrate and heat-treated to obtain a polyimide membrane.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-184055

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 L 79/08
C 08 K 3/00
H 01 B 3/30

識別記号

LRB
CAC
CAC

庁内整理番号

A-2102-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月12日

A-8222-5E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリアミド酸組成物

⑯ 特 願 昭61-23932

⑰ 出 願 昭61(1986)2月7日

⑱ 発 明 者 大 場 正 幸 川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地
⑳ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアミド酸組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリアミド酸と光吸収剤を含有することを特徴とするポリアミド酸組成物。

(2) ポリアミド酸100重量部に対し、

前記光吸収剤が黒色染料1～200重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリアミド酸組成物。

(3) ポリアミド酸100重量部に対し、

前記光吸収剤が赤外線吸収剤0.1～50重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリアミド酸組成物。

(4) ポリアミド酸100重量部に対し、

前記光吸収剤が黒色染料1～200重量部及び

赤外線吸収剤を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリアミド酸組成物。

前記光吸収剤が黒色染料1～200重量部及び

赤外線吸収剤を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリアミド酸組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリアミド酸組成物に関する。

〔従来の技術〕

固体素子に対する絶縁膜及びパッシベーション膜の材料、半導体集積回路の層間絶縁材料などの用途として、電気絶縁性のみならず優れた耐熱性を有するポリイミドが使用されてきた。一般に、ポリイミド膜は前駆体であるポリアミド酸を塗布し、熱処理することによりポリアミド酸をポリイミドに転化させることにより形成する。

一方、入射光の遮蔽、特に透明であることが必要な装置の一部に光遮蔽膜を設ける場合、アルミニウムやクロムなどの蒸着膜をパターンニングさせて形成する方法が知られている。以下この方法について詳述する。

液晶表示素子などにみられる透明性が重要となる。

液晶素子を正常に動作させるためには入射光を遮蔽する必要がある。光遮蔽膜としてアルミニウム蒸

着膜を用いた場合、半導体部とアルミニウム蒸着膜の間を絶縁することが必要で、このためにこれらの間に絶縁膜を設けなければならない。また、光遮蔽膜を形成するために絶縁膜上にアルミニウムを蒸着法によりフィルム形成した後、フォトリソグラフィを採用しなければならない。このように、製造工程が煩雑になる傾向があり、このためコストが上昇するという欠点を有している。

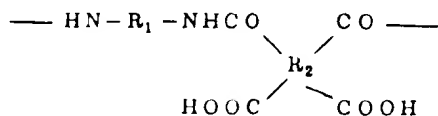
以上のような問題点を解決するためなされたものとして、特開昭60-17422号公報記載の発明がある。この発明は光遮蔽膜として染色した樹脂層を設けられものであるが、樹脂層を素子上にまず形成し、所定の個所にフォトリソグラフィにより成したマスクを設けてから染色するため染料の染色濃度が小さく、充分に入射光を吸収阻止することが不可能である。さらに、用いる樹脂が水に可溶であるため毒性の高い重クロム酸アンモニウム等の耐水不溶化剤を使用しなければならず、又、ポリビニルアルコール等の樹脂の耐熱性が劣る等の欠点を有している。

ことができ、光遮蔽性が高い光遮蔽膜の前駆体となるポリアミド酸組成物を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段と作用〕

本発明は、ポリアミド酸と光吸収剤を含有することを特徴とするポリアミド酸組成物である。

本発明におけるポリアミド酸とは次式の繰返し構造単位



(式中 R₁ は二価の有機基、R₂ は四価の有機基を表わす) からなる重合体である。この重合体は通常ジアミノ化合物とテトラカルボン酸二無水物との重縮合によって製造される。

ジアミノ化合物の具体例としては、m-フェニ

〔発明が解決しようとする問題点〕

前述のように、ポリイミドは固体素子の絶縁膜として用いられているが、ポリイミド膜と固体素子との接着性がよくない。このため、ポリイミド膜の前駆体であるポリアミド酸にアミノシラン、エポキシシラン、ビニルシランなどのシランカップリング剤およびチタネートカップリング剤を添加することにより、基板との接着性の向上を図っている。しかし、このようなカップリング剤は高価なものであるため、ポリイミド膜を絶縁膜として用いる場合のコストアップの要因の1つとなっている。

一方、光遮蔽膜として特開昭60-17422号公報記載の発明のように染色した樹脂層を用いた場合、光遮蔽性が低いという欠点がある。

本発明は以上のような問題点に鑑みなされたものであり、第1の目的は、基板との接着性が良好なポリイミド膜の前駆体となるポリアミド酸組成物を提供することにある。

本発明の第2の目的は、簡易な方法で形成する

ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルクトン、3,4'-ジアミノジフェニルクトン、4,4'-ジアミノジフェニルクトン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニル)-1-ベンテン、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニル)-2-ベンテン、1,4-ビス(2,2-ジメチル-5-アミノベンジル)ベンゼン、

3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-

ベンテン、5(または6)-アミノ-1-(p-

アミノフェニル) - 1, 3, 3-トリメチルインダ
ン、ビス(P -アミノフェニル)ホスフィンオキ
シド、4, 4'-ジアミノアゾベンゼン、4, 4'-
ジアミノジフェニル尿素、4, 4'-ビス(P -ア
ミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス(P -
アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、
2, 2-ビス(P - $(m$ -アミノフェノキシ)フェ
ニル]プロパン、4, 4'-ビス(P -アミノフェ
ノキシ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(P -アミノ
フェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(P -
アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,
4'-ビス[P - $(2, 2$ -ジメチル- P -アミノ
ベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-
ビス[P - $(2, 2$ -ジメチル- P -アミノベ
ンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス
(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-
アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、
ビス(P -アミノプロピル)テトラメチルジシロ
キサン、1, 4-ビス(P -アミノプロピルジメ
チルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノブチル)

テトラメチルジシロキサン、ビス(P -アミノブ
ロピル)テトラフェニルジシロキサン、ビス(P -
アミノフェニル)テトラメチルジシロキサンなど
を挙げることができ、更にこれら芳香族ジアミン
の芳香核の水素原子が塩素原子、フッ素原子、臭
素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、フェ
ニル基等から成る群より選択された少なくとも1
種の置換基により置換された化合物であってもよ
い。また、ジメチレンジアミン、トリメチレンジ
アミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレ
ンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメ
チレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメ
チレンジアミン、1, 2-ビス(3'-アミノプロ
ポキシ)エタン、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$
 $(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、
4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 3-
ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスア
ミノメチルシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシク
ロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシル
イソプロパン、1, 4-キシリレンジアミン、2, 6-

ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノ-8-トリア
ジンなどを挙げることができる。

本発明においては、これらから成る群より選択
された1種もしくは2種以上のものが用いられる。

テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、
ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾ
フェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3',
4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、
3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二
無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メ
タン二無水物、2, 2-ビス(3', 4'-ジカルボ
キシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-
ジカルボキシフェニル)エーテル無水物、ビス(3,
4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、
ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシ
ラン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)テト

キ、更にこれら化合物の水素原子が塩素原子、フ
ッ素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、シ
アノ基、フェニル基等から成る群より選択された
少なくとも1種の置換基により置換された化合物
であってもよい。本発明においては、これらから
成る群より選択された1種もしくは2種以上のも
のが用いられる。

通常ポリアミド酸は有機溶剤の存在下に製造さ
れる。このとき用いる有機溶剤の具体例としては
N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルア
セトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメ
チルスルホキシド、N-メチル-ε-カプロラク
タム、スルホラン、N, N, N', N'-テトラメチル
尿素、ヘキサメチルホスホルアミドを挙げること
ができる。

本発明に用いるポリアミド酸は有機溶剤の存在

下で製造され、
テトラカルボン酸二無水物などを挙げることがで

きる。この範囲で過剰もしくは不足した量で、反応温度
-20〜70℃の範囲および反応時間10分〜20

時間の範囲の条件で作用させることにより製造し、この溶液の状態で又は得られたポリアミド酸溶液を水、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン等の貧溶剤に注入して重合体を析出せしめ、しかる後、洗浄、乾燥して取得した状態で用いることもできる。ポリアミド酸の分子量は特に制限がなく基板に塗布したとき十分な物理的強度を保持した膜が形成できる程度の大きさでよい。

本発明のポリアミド酸組成物に用いる光吸収剤は黒色染料、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤等いかなるものであってもよい。黒色染料は400～700nmの波長域において光を吸収するものであればいかなるものでもよく具体例としては住友化学株式会社製商品名、アミルブラックF-8BL、スマライトブラックG conc、ダイレクトディーブブラックXA、スミフィクスブラックB、アルミブラックF-G L、スミカロンブラック8-BF、スピリットブラックNo-920、ジャパノールファーストブラックD conc、スミカカラーブラック

PR-3F365、スミカカラーブラックPR-8T364、スミカカラーブラックPR-8T-363、オイルブラックNa1、三井東圧化学株式会社製商品名 ミツイPSブラックB、ミツイPSブラックBG、ミツイブラックEX-58、ミツイブラックEX-174、田岡化学株式会社製商品名 オオレオゾールファーストブラックBLNなどを挙げることができる。本発明においてはこれらの黒色染料に限定されるものではなく、公知の黒色染料を全て包含するものであり、更に二色以上の着色染料を使用して可視光域400～700nmでオプティカルブラックすなわち^光遮光性を形成する方法も含むものである。

本発明において黒色染料の使用量はポリアミド酸100重量部に対し1～200重量部の範囲、最適には5～70重量部の範囲が好ましい。黒色染料の使用量が1重量部未満では光遮蔽効果が小さく200重量部を超えると塗膜性が劣り、電気的性能が劣る傾向にある。

赤外線吸収剤は700～1500nmの波長域において光を吸収するものであれば特に限定されず、具体例としては三井東圧化学株式会社製商品名 PAシリーズなどを挙げることができる。本発明において赤外線吸収剤の使用量はポリアミド酸100重量部に対し0.1～50重量部の範囲、最適には0.5～40重量部の範囲が好ましい。赤外線吸収剤の使用量が0.1重量部未満では光遮蔽効果が小さく50重量部を超えると塗膜性が劣り、電気的性能が劣る傾向にある。

紫外線吸収剤は4～400nmの波長域において光を吸収するものであれば特に限定されず、具体例としてはフェニルサリシレート^P-tert-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-エチル

本発明において光吸収剤は前述のような黒色染料、赤外線吸収剤あるいは紫外線吸収剤を2種以上組合せて用いることができる。

本発明においてポリアミド酸組成物は溶液の状態で用いられる。このとき用いる有機溶剤としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-ε-カプロラクタム、スルホラン、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホリアミドを挙げることができる。更にこれら有機溶剤にポリアミド酸が析出しない範囲でメタノール、エタノール、プロ

赤外線吸収剤の使用量はポリアミド酸100重量部に対し0.1～50重量部の範囲、最適には0.5

セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテ

ートなどを添加することも可能である。ポリアミド酸溶液におけるポリアミド酸の濃度は0.1～30重量%の範囲、好ましくは0.5～20重量%の範囲である。

本発明においては更にカーボン粉末、超微粒子状二酸化ケイ素、超微粒子状酸化アルミニウム、超微粒子状酸化チタンなどを添加することにより、光遮蔽性を高めることができる。

また、基板との接着性をより一層向上させるために、アミノシラン、エポキシシラン、ビニルシランなどのシランカップリング剤あるいはチタネートカップリング剤を添加することもできる。

実施例 1

攪拌棒、温度計、滴下ロートをセットした500mlの反応フラスコにピロメリット酸二無水物13.087g、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物19.332gおよびN,N-ジメチルアセトアミド130gを仕込み充分に攪拌して0℃まで冷却した。次にこの懸濁液を0℃に保持して4,4'-ジ

18.422g、2,2-ビス[P -(P' -アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.525gおよびN,N-ジメチルアセトアミド36.2gを用い実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得た。次にこのポリアミド酸溶液から実施例1と同様にして膜厚0.97 μm のポリイミド膜を得、その分光透過率を第2図曲線aで示した。一方、上記で得たポリアミド酸溶液100gに黑色染料ミツイPSブラックB(三井東圧化学製商品名)6.0gおよび赤外線吸収剤PA1006(三井東圧化学製商品名)1.3gを溶解した溶液から同様にして膜厚1.1 μm の黑色ポリイミド膜を得た。この黑色ポリイミド膜の分光透過率は第2図曲線bで示したとおりである。

また、スイッチング素子(薄膜トランジスタ)アレイを形成したセラミック基板に上記の黑色ポリアミド酸溶液を実施例1に準じて塗布して乾燥、

素子配のみ黑色ポリイミドで被覆し、この基板を使用した液晶表示装置を構成しスイッチング

ス(P -アミノフェノキシ)ベンゼン17.540gをN,N'-ジメチルアセトアミド170gに溶解した溶液を滴下ロートから徐々に滴下した。滴下終了後0～10℃で3.5時間攪拌を続けポリアミド酸溶液を得た。この溶液をガラス基板上にスピナーを用い、2000RPMで均一に塗布した後130℃で30分間乾燥して溶剤を除去し、基板から剝離して250℃で1時間加熱処理して膜厚が1.1 μm のポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の分光透過率は第1図曲線aで示したとおりである。一方、上記で得たポリアミド酸溶液100gに黑色染料スピリットブラックNa920(住友化学製商品名)4.7gを溶解した溶液から同様にして膜厚1.2 μm の黑色のポリイミド膜を得た。この黑色ポリイミド膜の分光透過率は第1図曲線bで示したとおりである。

実施例 2

ピロメリット酸二無水物15.268g、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物9.667g、4,4'-ビス(P -アミノフェノキシ)ビフェニル

素子駆動特性を評価したところ10000ルクスの白色光照射時でもゲート電圧が0ボルト以下でわずかな電流の増加が認められたが実用上は全く問題ない。

実施例 3

実施例1で得た黑色染料を配合しないポリアミド酸溶液をガラス基板上にスピナーを用いて3000RPMで均一に塗布した後130℃で30分間乾燥、200℃で30分間および250℃で1時間加熱処理して膜厚0.78 μm のポリイミド被膜を得た。この被膜をNTカッタナイフで2mm角の大きさを基板目に切り、その表面に透明粘着テープ(住友スリーエム社商品名ラビア)をはり合せてテープをひきはがすことにより基板に対する密着性を調べたところ100個の基板目は全て基板からはがれた。一方実施例1で得た黑色染料を配合し

上記前記と同様基板に対する密着性を調べた結果、基板目の数100個に対し37個がはがれたにす

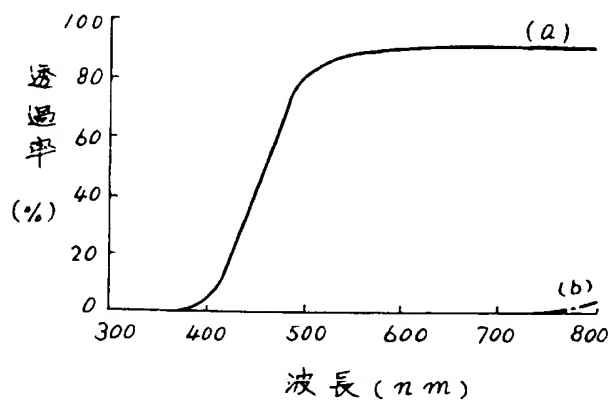
ぎなかった。

〔発明の効果〕

本発明によれば、基板との接着性が良好なポリイミド膜の前駆体となるポリアミド酸組成物を提供することができ、又、簡易な方法で形成することができ、光遮蔽性の高い光遮蔽膜の前駆体となるポリアミド酸組成物を提供することができる。

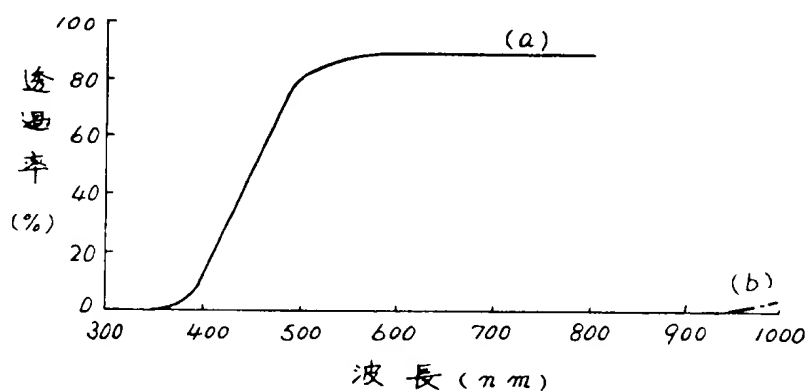
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明により得られる光遮蔽ポリアミド酸組成物を加熱処理することにより得られる光遮蔽ポリイミド組成物の分光透過特性を説明するための図である。



第 1 図

代理人 弁理士 則 近 憲 佑
同 竹 花 喜久男



第 2 図